

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich
Prechistensky per., 14-1
14-y etazh
Moscow, 119034
FÉDÉRATION DE RUSSIE

Date of mailing (day/month/year) 30 October 2000 (30.10.00)		IMPORTANT NOTIFICATION	
Applicant's or agent's file reference			
International application No. PCT/RU99/00037		International filing date (day/month/year) 11 February 1999 (11.02.99)	
1. The following indications appeared on record concerning: <input type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative			
Name and Address DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich B.Palashevsky per., 3, office 2 Moscow, 103104 Russian Federation		State of Nationality	
		State of Residence	
		Telephone No. 203 20 62	
		Facsimile No. 935 57 87	
		Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence			
Name and Address DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich Prechistensky per., 14-1 14-y etazh Moscow, 119034 Russian Federation		State of Nationality	
		State of Residence	
		Telephone No. 787 20 70	
		Facsimile No. 787 20 71	
		Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to: <input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input checked="" type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority <input type="checkbox"/> other:			
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35		Authorized officer Beatriz Morariu Telephone No.: (41-22) 338.83.38	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 27 September 2001 (27.09.01)	
International application No. PCT/US00/03505	Applicant's or agent's file reference P602MCP-PCT
International filing date (day/month/year) 11 February 2000 (11.02.00)	Priority date (day/month/year) 11 February 1999 (11.02.99)
Applicant PERRY, Michael, C.	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
07 September 2000 (07.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

RECEIVED
MAY 02 2002
TC 1700

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Claudio BORTON Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

SDCO
Translation

09/9/3324

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/RU99/00037	International filing date (day/month/year) 11 February 1999 (11.02.99)	Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 16/32, 16/452, B23B 15/00		
Applicant HARDIDE LIMITED		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 September 2000 (02.09.00)	Date of completion of this report 23 May 2001 (23.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/RU	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/RU99/00037

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages _____, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/RU 99/00037

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-90	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-90	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-90	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1-6, 7, 8-12, 51-55, 56-66, 67-69, 76-80, 81-86 and 87-90 meet the criteria of novelty and inventive step since the prior art does not disclose materials for coatings and wear-resistant coatings comprising fluorine-doped tungsten carbide. These materials exhibit increased hardness and a stabilized structure.

Claims 13-30 meet the criteria of novelty and inventive step since the prior art does not disclose methods of obtaining fluorine-doped tungsten carbides according to which carbon-containing gas is activated by heating to a temperature of 500-580 DEG C before being fed into a reactor.

Claims 31-50 and 70-75 meet the criteria of novelty and inventive step since the prior art does not disclose methods of applying coatings according to which a layer of material containing fluorine-doped tungsten carbide is applied.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT



МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения⁷: C23C 16/32, 16/452, B23B 15/00	A1	(11) Номер международной публикации: WO 00/47796 (43) Дата международной публикации: 17 августа 2000 (17.08.00)
(21) Номер международной заявки: PCT/RU99/00037 (22) Дата международной подачи: 11 февраля 1999 (11.02.99) (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме (US)): ISLE HARDING LTD. [GB/GB]; Prospect Chambers, Prospect Hill, Douglas, Isle of Man, IM1 2PT (GB). (72) Изобретатели; и (75) Изобретатели/Заявители (только для (US)): ЛАХОТКИН Юрий Викторович [RU/RU]; 127474 Москва, ул. Селигерская, д. 10/1, кв. 63 (RU) [LAKHOTKIN, Jury Viktorovich, Moscow (RU)]. КУЗЬМИН Владимир Петрович [RU/RU]; 117574 Москва, ул. Голубинская, д. 19, кв. 142 (RU) [KUZMIN, Vladimir Petrovich, Moscow (RU)] (74) Агент: ДЕМЕНТЬЕВ Владимир Николаевич; 103104 Москва, Б.Палашевский пер., д. 3, офис 2 (RU) [DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich, Moscow (RU)].		(81) Указанные государства: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, LK, LR, LS, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM). Опубликована С отчётом о международном поиске.
(54) Title: TUNGSTEN CARBIDE COATINGS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME (54) Название изобретения: КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ И СПОСОБ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ (57) Abstract <p>The present invention relates to new tungsten carbides which are doped with fluorine in an amount of up to 0.5 wt % and which can also be doped with fluorocarbon compositions. These tungsten carbides are produced according to a new CVD method in which the phase contains tungsten hexafluoride, hydrogen and a carbon-containing gas. This method is characterised in that the carbon-containing gas is previously thermally activated. The tungsten carbide coatings can be applied onto construction material and articles made therefrom. These coatings exhibit a high wear and corrosion resistance as well as a high chemical stability.</p>		

Описаны новые карбиды вольфрама, легированные фтором в количестве до 0,5 вес. %, и возможно фторуглеродными композициями. Их получение возможно новым способом химического газофазного осаждения, включающей гексафторид вольфрама, водорода и углеродсодержащего газа. Особенностью нового способа является предварительная термическая активация углеродсодержащего газа.

Карбидовольфрамовые покрытия наносятся на конструкционные материалы и изделия из них. Они имеют повышенные износостойкость, коррозионную и химическую стойкость.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНОЕ ПРАВО НА ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AL	Албания	ES	Испания	LS	Лесото	SK	Словакия
AM	Армения	FI	Финляндия	LT	Литва	SN	Сенегал
AT	Австрия	FR	Франция	LU	Люксембург	SZ	Свазиленд
AU	Австралия	GA	Габон	LV	Латвия	TD	Чад
AZ	Азербайджан	GB	Великобритания	MC	Монако	TG	Того
BA	Босния и Герцеговина	GE	Грузия	MD	Республика Молдова	TJ	Таджикистан
BB	Барбадос	GH	Гана	MG	Малагаскар	TM	Туркменистан
BE	Бельгия	GN	Гвинея	MK	бывшая югославская	TR	Турция
BF	Буркина-Фасо	GR	Греция		Республика Македония	TT	Тринидад и Тобаго
BG	Болгария	HU	Венгрия	ML	Мали	UA	Украина
BJ	Бенин	IE	Ирландия	MN	Монголия	UG	Уганда
BR	Бразилия	IL	Израиль	MR	Мавритания	US	Соединённые Штаты
BY	Беларусь	IS	Исландия	MW	Малави		Америки
CA	Канада	IT	Италия	MX	Мексика	UZ	Узбекистан
CF	Центрально-Африкан-	JP	Япония	NE	Нигер	VN	Вьетнам
	ская Республика	KE	Кения	NL	Нидерланды	YU	Югославия
CG	Конго	KG	Киргизстан	NO	Норвегия	ZW	Зимбабве
CH	Швейцария	KP	Корейская Народно-	NZ	Новая Зеландия		
CI	Кот-д'Ивуар		Демократическая Рес-	PL	Польша		
CM	Камерун		публика	PT	Португалия		
CN	Китай	KR	Республика Корея	RO	Румыния		
CU	Куба	KZ	Казахстан	RU	Российская Федерация		
CZ	Чешская Республика	LC	Сент-Люсия	SD	Судан		
DE	Германия	LI	Лихтенштейн	SE	Швеция		
DK	Дания	LK	Шри Ланка	SG	Сингапур		
EE	Эстония	LR	Либерия	SI	Словения		

КАРБИДОВОЛЬФРАМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ И СПОСОБ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Область техники

- 5 Изобретение относится к технологии нанесения композиционных поверхностных систем, обладающих высокой износо-, эрозионно- и химической стойкостью. Более точно, изобретение относится к технологии нанесения покрытий, которые включают карбиды вольфрама, их смеси между собой, с вольфрамом или со свободным углеродом.
- 10 Особотвердые, эрозионно- и коррозионностойкие покрытия, в том числе с использованием карбидов вольфрама, широко используются для изготовления различных изделий и инструментов в современном машиностроении. Такие покрытия обладают высокой эрозионной, химической и износостойкостью, и таким образом существенно повышают
- 15 срок службы различных изделий машиностроения и инструментов, работающих в жестких эксплуатационных условиях.

Уровень техники

- 20 В патенте GB 2 179 678 A описана поверхностная композитная система с высокой износо-, и эрозионной стойкостью, состоящая из смеси вольфрама для обеспечения пластичности и карбида вольфрама W_2C для обеспечения твердости. Эти твердые покрытия из мелкозернистой смеси карбида вольфрама с металлическим вольфрамом были получены методом
- 25 физического газофазного осаждения (PVD), путем распыления вольфрама и углерода, содержащихся в отдельных мишенях. На подложках различного типа вольфрам и углерод конденсируются, образуя названные сплавы вольфрама с карбидом вольфрама.
- Однако, скорость синтеза карбидов вольфрама очень низка, внутренние
- 30 напряжения в осадках резко возрастают по мере роста вольфрам-углеродного слоя, что приводит к отслаиванию покрытия. По этой причине получить

достаточно толстые покрытия PVD-методом не удастся. Кроме того, метод физического газофазного осаждения принципиально не пригоден для нанесения покрытий на изделия сложной геометрии из-за невозможности осаждения покрытий на затененных по отношению к падающему пучку 5 участках изделия.

Процесс химического газофазного осаждения (CVD) исключает эти недостатки. CVD-процесс может быть использован для нанесения абразивно-, эрозионно- и износостойких, твердых покрытий на подложках и изделиях сложной геометрии.

- 10 В типичном CVD процессе нанесения композитных покрытий подложка нагревается в реакционной камере и затем предварительно смешанные газообразные реагенты вводятся в эту камеру. Изменением состава реакционной смеси и параметров процесса (температура подложки, состав реакционной смеси, скорость потока, общее давление в реакционной смеси, 15 температура подаваемых газов и т.д.) могут быть получены различные покрытия.

~~Среди CVD-методов осаждения W-C покрытий только фторсодержащая смесь~~
позволяет формировать карбиды вольфрама высокого качества при низкой температуре. Для этого в CVD процессе используют термическое разложение 20 смеси гексафторида вольфрама, водорода и углеродсодержащего газа.

В качестве углеродсодержащих газов использовались различные реагенты, например, диметилэфир, амины, пропилен и т.д., с помощью которых можно синтезировать карбид вольфрама одного или двух составов.

- Например, при помощи термического разложения диметилэфира (DME) 25 [ЕП 0 328 084 В1] получены смеси $W+W_3C$; $W+W_2C+W_3C$; $W+W_2C$ в виде двухслойных покрытий. Вольфрамовый внутренний слой покрытия получен из газовой смеси WF_6 (0,3 л/мин), H_2 (3 л/мин), Ar (4,0 л/мин) при 460°C. Внешний слой из смеси вольфрама с W_3C получен из смеси WF_6 (0,3 л/мин), H_2 (3 л/мин) и DME (0,4 л/мин) при 460°C и общем давлении 30 40 тор. Внешнее покрытие $W+W_2C+W_3C$ получено из смеси WF_6 (0,3 л/мин), H_2 (3 л/мин) и DME (0,55 л/мин) при 460°C и общем давлении

40 тор. Внешнее покрытие $W+W_2C$ получено из смеси WF_6 (0,3 л/мин), H_2 (3 л/мин), Ar (4,5 л/мин) и DME (0,85 л/мин) при $460^\circ C$ и общем давлении 40 тор.

По патенту JP 9113527 A 19910204 из газообразной смеси WF_6 , H_2 и аминов
5 с атомным соотношением C к N равным 1-20 и H к W равным 1-15 при $400-900^\circ C$ получен WC . Приведено получение WC из смеси WF_6 :триметиламин:
 $H_2=1:2:3$ (атомное соотношение $C/W=6,0$, $H/W=6,0$), скорость потока $120 \text{ см}^3/\text{мин}$ при $800^\circ C$, атмосферном общем давлении, в течение 30 мин в виде слоя толщиной 70 микрон.

10 По патенту JP 8857301 A 19880310 из газообразной смеси WF_6 , H и ароматического углеводорода с атомным соотношением C/W равном 2-10 и H/C более 3 при температуре $250-500^\circ C$ получено покрытие из W_3C на подложке из алюминия.

Согласно патенту JP 84280063 A 19841228 из газообразной смеси WF_6 , C_3H_6
15 и H_2 с инертным газом на графитовой подложке получено покрытие из WC .
Преимущественный режим: смесь $WF_6:H_2=1:3-1:15$ с добавкой C_3H_6 в реакционной смеси с мольным соотношением 0,01-0,3; температура подложки $350-600^\circ C$.

По патенту JP 84204563 A 19840929 из газообразной смеси WF_6 , H_2
20 (мольное соотношение $WF_6:H_2=1:3-1:15$) и циклопропана с мольным соотношением в смеси 0,01-0,3 при температуре подложки $350-600^\circ C$ получено покрытие из W_2C . В примере приведено получение покрытия из W_2C на медной подложке из смеси WF_6 : 40, H_2 : 320, Ar : 40, C_3H_8 : 10 $\text{см}^3/\text{мин}$ при $500^\circ C$ со скоростью роста 3,3 микрона/мин.

25 В ЕП А 0 305 917 описаны особотвердые, мелкозернистые, нестолбчатые, слоистые вольфрам-углеродные сплавы, которые получены химическим осаждением из газовой фазы. Описанные сплавы содержат карбидные фазы, состоящие из W_2C или W_3C , или из их смеси между собой. Показано, что эти вольфрам-углеродные сплавы, нанесенные на некоторые типы подложек
30 содержат сетку очень тонких микротрещин по всему осадку. Покрытия из этих сплавов обладают недостаточным сопротивлением к эрозии и износу.

В ЕП 0 411 646 А1 описано многослойное покрытие, содержащее последовательно чередующиеся слои вольфрама и смеси вольфрама с карбидами вольфрама в виде W_2C , W_3C или их смеси. Показано, что такое покрытие повышает абразивную и эрозионную стойкость материала. Однако
5 известно, что максимальный композиционный эффект наблюдается для слоев с резкой границей между ними. Этого естественно не наблюдается при сопряжении слоев вольфрама и смеси вольфрама с карбидом вольфрама, что характерно для этого патента.

10 Сущность изобретения

Как следует из представленных выше патентов для получения различных видов карбидов вольфрама используются различные реагенты и различные технологии. В связи с этим основной задачей, решаемой настоящим
15 изобретением, являлось создание универсальной технологии, позволяющей получать как все известные карбиды, так и их смеси, и более того, новые карбиды.

Кроме того, продолжает оставаться актуальной и задача повышения твердости покрытий W-C, поскольку именно с твердостью связаны такие
20 потребительские характеристики как прочность и износостойкость покрытий. Решение этих и других задач обеспечивается настоящим изобретением благодаря созданию нового способа получения карбидов вольфрама и их смесей, основной особенностью которого является предварительная термическая активация углеводородов, используемых в CVD процессе.
25 Синтез W-C слоя определенного состава зависит от температуры активации, которая варьируется от 500-850°C, общего давления в реакторе (от 2 до 150 кПа) и парциального давления углеводородного реагента.

Предварительная активация углеводородов приводит к формированию в газовой фазе необходимой концентрации углеводородных радикалов и их
30 ассоциаций со фтором в широком диапазоне. С помощью предложенного способа удастся легировать карбиды и/или их смеси фтором и фтор-

углеродными композициями. Фтор, как наиболее химически активный элемент, внедряясь в решетку карбида, усиливает межатомную связь. Усиление межатомной связи в карбиде и приводит к повышению твердости. Этот процесс подобен образованию оксикаридных фаз, вместо чисто карбидных структур. С другой стороны, фтор стабилизирует структуру низкотемпературных фаз - субкарбидов вольфрама, благодаря высокой энергии связи фтор-углерод.

Наряду с элементарным фтором в состав карбида вольфрама могут быть введены и фторуглеродные композиции с содержанием углерода до 15 вес.% и фтора до 0,5 вес.%. Эти добавки выполняют двойную роль: во-первых, они повышают твердость карбидов вольфрама и, во-вторых, стабилизируют структуру субкарбидов вольфрама. Таким образом, при помощи введения фтора и фторуглеродных добавок удалось получить карбиды вольфрама, такие как монокарбид WC, полуккарбид W_2C , субкарбиды W_3C и $W_{12}C$.

С использованием новых карбидов вольфрама может быть изготовлено двуслойное покрытие, внутренний слой которого (наносимый на подложку - конструктивный материал или изделие из него) выполнен из вольфрама, а наружный слой содержит карбид вольфрама, легированный фтором и, возможно, фторуглеродными композициями или смеси таких карбидов между собой, а также с вольфрамом и со свободным углеродом.

Конструкционный материал с нанесенным композиционным покрытием имеет внутренний слой вольфрама толщиной 0,5-300 мкм, а наружный слой имеет толщину 0,5-300 мкм при соотношении толщин внутреннего и наружного слоев от 1:1 до 1:600.

25

Карбиды вольфрама согласно настоящему изобретению осаждают в химическом реакторе на подложку из газовой фазы, включающей гексафторид вольфрама, водород, углеродсодержащий газ, например, пропан и, необязательно, инертный газ, например, аргон. Углеродсодержащий газ перед вводом в реактор термически активируют путем нагрева до 500-850°C, процесс ведут при давлении в реакторе от 2 до 150 кПа, подложку нагревают

30

до температуры 400-900°C. Соотношение углеродсодержащего газа к водороду варьируется от 0,2 до 1,7, гексафторида вольфрама к водороду от 0,02 до 0,12.

- Параметры процесса в указанных пределах определяются в зависимости от
- 5 того, какой карбид или смесь карбидов между собой, или с вольфрамом, или с углеродом, необходимо получить. Так, для получения монокарбида вольфрама WC предварительную термоактивацию углеродсодержащего газа проводят при температуре 750-850°C, соотношение пропана к водороду устанавливают в интервале 1,00-1,50, гексафторида вольфрама к водороду -
- 10 0,08-0,10.

- Для получения однофазного полукарбида вольфрама W_2C указанные значения соответственно равняются: 600-750°C, 0,75-0,90 и 0,06-0,08; для получения субкарбида вольфрама W_3C : 560-720°C, 0,60-0,65 и 0,050-0,055. Способом согласно настоящему изобретению был получен и неизвестный
- 15 ранее субкарбид вольфрама $W_{12}C$ с максимальной твердостью по отношению к известным карбидам, достигающей до 3500 кг/мм². Для его получения

~~пропан подвергается действию температуры от 500 до 700°C, соотношение~~
пропана к водороду устанавливалось в интервале 0,35-0,40, гексафторида вольфрама к водороду от 0,040 до 0,045.

- 20 Данный способ позволяет получать и смеси карбидов вольфрама, а также смеси карбидов со свободными вольфрамом и углеродом. Значения указанных параметров для этих случаев приведены в Таблице 1.

Таблица 1

	N п/п	Состав	Температура активации пропана °C	Соотношение пропана к водороду	Соотношение гексафторида вольфрама к водороду
5	1.	WC+W ₂ C	670-790	0,90-1,00	0,07 - 0,09
	2.	W ₂ C+W ₃ C	580-730	0,70-0,75	0,055-0,060
	3.	W ₂ C+W ₁₂ C	570-700	0,60-0,65	0,045-0,060
	4.	W ₃ C+W ₁₂ C	550-680	0,40-0,60	0,045-0,050
	5.	W ₂ C+W ₃ C +W ₁₂ C	570-710	0,65-0,70	0,045-0,060
10	6.	WC+W	600-720	0,70-0,90	0,08-0,09
	7.	W ₂ C+W	600-720	0,70-0,90	0,08 - 0,09
	8.	W ₃ C+W	560-700	0,60-0,65	0,055-0,070
	9.	W ₁₂ C+W	500-680	0,20-0,35	0,045-0,070
	10.	W ₃ C+W ₁₂ C	500-680	0,35-0,60	0,05-0,07
15	11.	+W WC+C	750-850	1,50-1,70	0,10 - 0,12

Как уже указано выше, за счет предварительной термической активации исходного углеродсодержащего реагента осуществляется регулирование содержания активных углеводородных радикалов в широких пределах. Это позволяет формировать карбидные фазы и их смеси с содержанием свободного углерода до 15 вес.%. Термическую активацию углеродсодержащего реагента проводят во фтороводородной атмосфере, что способствует дополнительному образованию фторуглеродных радикалов. Радикалы обоих видов участвуют в легировании карбидных фаз и их смесей фтором и углеродом, что способствует повышению их прочностных и триботехнических свойств.

При росте покрытий из однофазных карбидов вольфрама внутренние напряжения в них нарастают медленно и высокая износостойкость этих покрытий наблюдается при достаточно большой толщине (до 300 мкм). Их химическая стойкость и высокая твердость обусловлена сильной межатомной связью атомов в решетке карбидов и отсутствием свободного вольфрама.

- Для реализации микропластического эффекта в покрытиях используются смеси карбидов между собой, их смеси с вольфрамом или свободным углеродом, несколько теряя при этом химическую или электрохимическую стойкость. Необходимо отметить, что покрытия из карбидов вольфрама со свободным углеродом, кроме реализации отмеченного микропластического эффекта, имеют пониженный коэффициент трения. Последнее чрезвычайно важно при использовании смесей карбидов со свободным углеродом в качестве износостойких, триботехнических покрытий в узлах трения.
- На основе настоящего изобретения и с использованием указанного нового способа нанесения покрытий могут быть получены и многослойные покрытия с чередованием слоев вольфрама и слоев, содержащих карбиды вольфрама, легированные фтором и, возможно, фторуглеродными композициями, в том числе в смеси между собой, с вольфрамом или углеродом. Толщины отдельных чередующихся слоев находятся в соотношении от 1:1 до 1:5.
- Объектом настоящего изобретения является и сам конструкционный материал, имеющий двуслойное или многослойное покрытие, выполненное

Примеры осуществления изобретения

- Хотя не исключается возможность использования самих карбидов вольфрама, получаемых в соответствии с настоящим изобретением, в качестве конструкционного материала, однако преимущественным случаем их использования является нанесение их на конструкционные материалы и изделия из них в качестве износостойких покрытий. Поэтому, представленные ниже примеры иллюстрируют изобретение именно на случаях осаждения карбидов на подложки в качестве их покрытий. Однако эти случаи не ограничивают объема изобретения только ими, поскольку возможно получение патентуемым способом и других комбинаций карбидов вольфрама между собой и/или с вольфрамом и/или с углеродом.

Представленные примеры касаются получения сложных покрытий, когда слой покрытия, содержащий тот или иной карбид вольфрама или смеси карбидов между собой, с вольфрамом, углеродом осаждается на слой вольфрама, осажденный до этого на подложку. Примеры охватывают случаи

5 двуслойных покрытий (внутренний слой вольфрама и внешний, содержащий карбид(ы) вольфрама) и многослойных покрытий, с чередованием слоев вольфрама и слоев, содержащих карбид(ы) вольфрама.

Конструкционный материал, на который наносят композитное покрытие (или его внешний по отношению к покрытию слой, в случае биметалла) содержит

10 основу из различных сортов твердого сплава, керамик, таких как карбид кремния, нитрид кремния, оксид алюминия, циркония, углерод-углеродные композиционные материалы и т.д., ряда железосодержащих сплавов, таких как железо, углеродистые стали, нержавеющие стали, инструментальные и быстрорежущие стали, чугуны или иные материалы, выбранные из ряда:

15 медь, серебро, золото, кобальт, никель, родий, рений, платина, иридий, кремний, тантал, ниобий, ванадий, вольфрам, молибден, углерод, азот, бор, их сплавы, соединения и смеси, а также титановые сплавы.

Предпочтительно, чтобы конструкционный материал или его внешний слой по отношению к покрытию состоял из сплавов с содержанием никеля выше

20 25 ат.%, например, инвар, нихром, монель и другие.

В случае осаждения на химически активные материалы такие как: железо, углеродистые стали, нержавеющие стали, инструментальные и быстрорежущие стали, чугуны, титановые сплавы, титаносодержащие твердые сплавы, предпочтительно наносить на них промежуточные

25 покрытия, содержащие материалы химически стойкие во фтористом водороде, выбранные из ряда: медь, серебро, золото, кобальт, никель, родий, рений, платина, иридий, тантал, молибден, ниобий, ванадий, бор путем электрохимического или химического осаждения из водных растворов, электролиза расплавов, химического или физического газофазного

30 осаждения, например путем магнетронного распыления, и иными методами до получения толщины промежуточных слоев от 0,5 до 20 мкм.

Промежуточные покрытия полученные указанными выше методами необходимо подвергнуть термической обработке при температуре 400-900°C в течение 0,5 - 1 час в токе водорода или инертного газа.

В случае осаждения на материалы химически стойкие во фтористом водороде, такие как медь, серебро, золото, кобальт, никель, родий, рений, платина, иридий, тантал, молибден, вольфрам, ниобий, графит, карбиды и керамики промежуточные покрытия не наносят. Различные детали сложной формы, выполненные из материала предлагаемых композитных покрытий, производятся путем осаждения их на медь, серебро, золото, кобальт, никель, родий, рений, платина, иридий, тантал, молибден, вольфрам, ниобий, графит с последующим удалением подложек путем химического, электрохимического травления или иными методами.

Обезжиренные и очищенные от посторонних примесей подложки укладываются во внутрь химического прямоточного реактора, снабженного электрическим нагревателем. Химический реактор вакуумируется при помощи форвакуумного насоса с азотной вымораживающей ловушкой до максимального разряжения - затем в реактор подается водород или аргон.

После этого реактор с деталями нагревается до требуемой температуры и выдерживается при этой температуре 0,5-1 час. Затем устанавливается необходимый расход водорода и требуемое общее давление в реакторе. Затем устанавливается необходимый расход гексафторида вольфрама, нагретого предварительно до 30°C. После выдерживания деталей в заданных условиях в течение необходимого для нанесения внутреннего вольфрамового слоя устанавливают требуемое общее давление и в реакционную смесь добавляют определенный расход углеродсодержащего газа, например пропана, предварительно нагретого до необходимой температуры. При повторении операций получают многослойное композиционное покрытие. Затем прекращают подачу газа и выдерживают подложки в течение 0,5-1 час при неизменной температуре. После этой выдержки температура реактора снижается до комнатной при непрерывной подаче водорода или аргона. Затем подача водорода или аргона прекращается, реактор вакуумируется до

максимального разрежения и в реактор пускается воздух. После чего подложки с композитным покрытием извлекаются из реактора. Конкретные примеры описанного выше способа нанесения композитного покрытия описаны ниже. При этом испытания на твердость и определение фазового
5 состава покрытия осуществлялись следующим образом.

Испытания на твердость

Определение твердости покрытий проводили на приборе ПМТ-3. Образцы
10 из сталей и твердых сплавов с нанесенным композитным покрытием разрезали поперек и шлифовали поперечный срез сначала абразивными шкурками, затем полировали алмазной пастой до максимально гладкой поверхности. Микротвердость покрытий определяли путем вдавливания алмазной пирамидки на приборе ПМТ-3 в середину по толщине внешнего
15 или внутреннего слоя композитного покрытия на поперечном отполированном срезе образца. Данные усреднялись по 7-10 измерениям. По результатам исследования установлено, что микротвердость внутреннего вольфрамового слоя составляет 350-600 кГ/мм², микротвердость монокарбида вольфрама (WC) составляет 1900 кГ/мм², полукарбида
20 вольфрама (W₂C) - 3000 кГ/мм², субкарбида W₃C - 3100 кГ/мм². Субкарбид вольфрама (W₁₂C) обладает максимальной микротвердостью равной 3500 кГ/мм². Смеси карбидов вольфрама между собой обладают промежуточными значениями твердости.

Многослойные покрытия характеризовались средним значением твердости.
25 В этом случае нагрузку алмазной пирамидки подбирали таким образом, чтобы отпечаток захватывал не менее 4-х слоев многослойного покрытия. Измерения твердости повторяли также 7-10 раз.

Определение фазового состава композитного покрытия

30

Фазовый состав осадков определяли рентгенографическим и электроннографическим методами. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного излучения на плоских образцах размером 10x10 мм. Качественный фазовый анализ фаз W, WC, W₂C, W₃C, W₁₂C, C проводили методом идентификации линий отражения по данным ASTM. Исследование фазового состава композиций карбидов вольфрама со свободным углеродом дополнительно проводили с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, определение фазового состава дополняли химическим анализом на общее содержание вольфрама, углерода и фтора. Для этого внешний слой покрытия отделяли от медной подложки растворением в азотной кислоте, затем измельчали и определяли химический состав вещества покрытия с помощью методов аналитической химии.

15 Пример 1.

Образец из углеродистой стали (Ст 3) с нанесенным на него слоем никеля толщиной 8 мкм электрохимическим способом выдерживается в печи при

температуре 900°C в среде гексафторида вольфрама (WF₆) и водорода (H₂) при их соотношении 0,12 в течение 5 мин и затем в среде WF₆, H₂ и пропана (C₃H₈) при соотношении WF₆ к H₂ равном 0,12 и соотношении C₃H₈ к H₂ равном 1,8 в течение 60 мин при предварительной термоактивации C₃H₈ при 850°C и давлении реакционной смеси 2 кПа.

В результате получаем материал, имеющий основу из стали 3 с промежуточным никелевым слоем 8 мкм и композитным покрытием с внутренним слоем вольфрама (W) толщиной 5 мкм и наружным слоем из смеси WC и свободного углерода (сажи) толщиной 40 мкм. Микротвердость покрытия - 840 кГ/мм², покрытие с грубыми включениями сажи.

Пример 2.

30 Образец из нержавеющей стали (X18H10T) с нанесенным на него слоем никеля толщиной 10 мкм электрохимическим способом выдерживается в печи

- при температуре 800°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,11 в течение 5 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,11 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 1,6 в течение 60 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 840°C и давлении реакционной смеси 8,8 кПа.
- В результате получаем материал, имеющий основу из нержавеющей стали (X18H10T) с промежуточным никелевым слоем 10 мкм и композитным покрытием с внутренним слоем вольфрама (W) толщиной 5 мкм и наружным слоем из смеси WC и свободного углерода толщиной 35 мкм.
- 10 Микротвердость покрытия - 1150 кг/мм².

Пример 3.

- Образец из нержавеющей стали (0X18H10T) с нанесенным на него слоем никеля толщиной 7 мкм электрохимическим способом выдерживается в реакционной камере при температуре 700°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,085 в течение 1 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,085 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 1,2 в течение 2,0 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 770°C и давлении реакционной смеси 5,2 кПа.
- 20 В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали 0X18H10T с промежуточным никелевым слоем 7 мкм и композитным покрытием с внутренним слоем вольфрама (W) толщиной 0,7 мкм и наружным слоем из WC толщиной 8 мкм. Микротвердость покрытия - 1900 кг/мм².

25

Пример 4.

- Образец из твердого сплава ВК-10 выдерживается в реакционной камере при температуре 650°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,08 в течение 1 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,08 и соотношении C_3H_8 к H_2
- 30

равном 0,95 в течение 80 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при $730^{\circ}C$ и давлении реакционной смеси 8,8 кПа.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из твердого сплава ВК-10 и композитное покрытие, состоящее из внутреннего
5 слоя вольфрама (W) толщиной 0,7 мкм и наружного слоя из смеси W_2C с WC толщиной 32 мкм. Микротвердость покрытия - 2800 кг/мм^2 .

Пример 5.

Образец из инструментальной стали 3X2B8Ф с нанесенным на него слоем
10 никеля толщиной 5 мкм электрохимическим способом выдерживается в реакционной камере при температуре $600^{\circ}C$ в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,08 в течение 2 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,08 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,80 в течение 30 мин при предварительной
15 термоактивации C_3H_8 при $700^{\circ}C$ и давлении реакционной смеси 8,8 кПа. Химический анализ покрытия показал содержание фтора $5 \cdot 10^{-2}$ вес. %.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали Р 18 с промежуточным слоем никеля 5 мкм и композитное покрытие, состоящее из внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 1,3 мкм и наружного слоя из W_2C толщиной 9,1 мкм.
20 Микротвердость покрытия - 2800 кг/мм^2 .

Пример 6.

Образец из инструментальной стали Р 18 с нанесенным на него слоем никеля толщиной 5 мкм электрохимическим способом выдерживается в реакционной
25 камере при температуре $550^{\circ}C$ в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,057 в течение 5 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,057 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,67 в течение 70 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при $640^{\circ}C$ и давлении реакционной смеси 5,2 кПа.
30 В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали Р 18 с промежуточным слоем никеля 5 мкм и композитное покрытие,

состоящее из внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 3 мкм и наружного слоя из смеси W_2C и W_3C толщиной 25 мкм. Микротвердость покрытия - 2950 кГ/мм².

5 Пример 7.

Образец из инструментальной стали X12Ф1 с нанесенным на него слоем никеля толщиной 7 мкм электрохимическим способом выдерживается в реакционной камере при температуре 540°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,053 в течение 2 мин и затем
10 в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,053 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,63 в течение 40 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 635°C и давлении реакционной смеси 28 кПа.
В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали X12Ф1 и композитное покрытие, состоящее из внутреннего слоя
15 вольфрама (W) толщиной 1,0 мкм и наружного слоя из W_3C толщиной 18 мкм. Микротвердость покрытия - 3120 кГ/мм².

Пример 8.

Образец из инструментальной стали P6M5 с нанесенным на него
20 электрохимическим способом слоем никеля толщиной 5 мкм выдерживается в реакционной камере при температуре 520°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,045 в течение 5 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,045 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,60 в течение 180 мин при
25 предварительной термоактивации C_3H_8 при 610°C и давлении реакционной смеси 42 кПа.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали P6M5 с промежуточным слоем никеля 5 мкм и композитное покрытие, состоящее из внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 3 мкм и наружного
30 слоя из смеси W_3C и $W_{12}C$ толщиной 100 мкм. Микротвердость покрытия - 3400 кГ/мм².

Пример 9.

Образец из инструментальной стали 3X2B8Ф с нанесенным на него электрохимическим способом слоем никеля толщиной 5 мкм выдерживается в реакционной камере при температуре 520°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,044 в течение 2 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,044 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,4 в течение 160 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 600°C и давлении реакционной смеси 28 кПа.

- 10 В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали 3X2B8Ф с промежуточным слоем никеля толщиной 5 мкм и композитное покрытие, состоящее из внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 1 мкм и наружного слоя из $W_{12}C$ толщиной 78 мкм. Микротвердость покрытия - 3500 кГ/мм².

15

Пример 10.

Образец из нержавеющей стали 2X13 с нанесенным на него электрохимическим способом слоем никеля толщиной 10 мкм выдерживается в реакционной камере при температуре 520°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,070 в течение 4 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,070 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,20 в течение 60 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 650°C и давлении реакционной смеси 8,8 кПа.

- 25 В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали 2X13 и композитное покрытие, состоящее из внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 3,8 мкм и наружного слоя из смеси $W_{12}C$ и W толщиной 20 мкм. Микротвердость покрытия - 2150 кГ/мм².

30 Пример 11.

Образец из сплава "монель" выдерживается в реакционной камере при температуре 580°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,085 в течение 3 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,085 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,80 в течение 60 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 680°C и давлении реакционной смеси 8,8 кПа.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из сплава "монель" и композитное покрытие, состоящее из внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 3,5 мкм и наружного слоя из смеси W_2C и W толщиной 35 мкм. Микротвердость покрытия - 1740 кГ/мм².

Пример 12.

Образец из инварного сплава К6Н38Ф выдерживается в реакционной камере при температуре 590°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,063 в течение 3 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,063 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,63 в течение 40 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 630°C и давлении реакционной смеси 8,8 кПа.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из сплава К6Н38Ф и композитное покрытие, состоящее из внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 3 мкм и наружного слоя из смеси W_3C и W толщиной 19 мкм. Микротвердость покрытия - 1690 кГ/мм².

Пример 13.

Образец из спека натуральных алмазов выдерживается в реакционной камере при температуре 520°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,048 в течение 1 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,048 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,65 в течение 48 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 700°C и давлении реакционной смеси 42 кПа.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из спека натуральных алмазов и композитное покрытие, состоящее из

внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 0,8 мкм и наружного слоя из смеси W_2C и $W_{12}C$ толщиной 12 мкм. Микротвердость покрытия - 3220 $кГ/мм^2$.

5 Пример 14.

Образец из нихрома выдерживается в реакционной камере при температуре 560°C в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,070 в течение 8 мин и затем в среде WF_6 , H_2 и пропана (C_3H_8) при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,070 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,2 в течение 40 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 650°C и давлении реакционной смеси 5,2 кПа.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из нихрома и композитное покрытие, состоящее из внутреннего слоя вольфрама (W) толщиной 7 мкм и наружного слоя из смеси W и C толщиной 41 мкм.

15 Микротвердость покрытия - 1210 $кГ/мм^2$.

~~Примеры на чередующихся слоях~~

Пример 15.

20 Образец из твердого сплава ВК 6 выдерживается в реакционной камере при температуре 620°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,08 в течение 2 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,08 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 1,5 в течение 16 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 750°C и давлении реакционной смеси 5,2 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 4 раза. Содержание фтора в многослойном покрытии $9 \cdot 10^3$ вес. %.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из твердого сплава ВК 6 и композиционным покрытием из 4 чередующихся

30 слоев W толщиной 3,0 мкм и WC толщиной 7,0 при соотношении их толщин

1:2,3 и общей толщиной композиционного покрытия 40 мкм. Средняя микротвердость покрытия - 1320 кГ/мм².

Пример 16.

- 5 Образец из твердого сплава ВК 10 выдерживается в реакционной камере при температуре 650°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF₆) и водорода (H₂) при их соотношении 0,08 в течение 1 мин и б) в среде WF₆, H₂ и C₃H₈ при соотношении WF₆ к H₂ равном 0,08 и соотношении C₃H₈ к H₂ равном 0,95 в течение 80 мин при предварительной термоактивации C₃H₈ при 730°C
- 10 и давлении реакционной смеси 8,8 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 4 раза.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из твердого сплава ВК 10 и композиционным покрытием из 4 чередующихся слоев W толщиной 0,7 мкм и смеси WC с W₂C толщиной 32 при

15 соотношении их толщин 1:45,7 и общей толщиной композиционного покрытия 130,8 мкм. Средняя микротвердость покрытия - 2200 кГ/мм².

Пример 17.

- Образец из инструментальной стали (3Х2В8Ф) с нанесенным на него слоем
- 20 никеля 5 мкм электрохимическим методом выдерживается в реакционной камере при температуре 600°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF₆) и водорода (H₂) при их соотношении 0,080 в течение 2 мин и б) в среде WF₆, H₂ и C₃H₈ при соотношении WF₆ к H₂ равном 0,080 и соотношении C₃H₈ к H₂ равном 0,7 в течение 25 мин при предварительной термоактивации
- 25 C₃H₈ при 700°C и давлении реакционной смеси 8,8 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 5 раз.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали (3Х2В8Ф) и композиционное покрытие из 5 чередующихся слоев W и W₂C толщиной 1,5 и 7,5 мкм соответственно при соотношении их толщин

30 1:5 и общей толщиной композиционного покрытия 45 мкм. Средняя микротвердость покрытия - 2340 кГ/мм².

Пример 18.

Образец из инварного сплава К6Н38Ф выдерживается в реакционной камере при температуре 580°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,060 в течение 5 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,06 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,70 в течение 40 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 650°C и давлении реакционной смеси 8,8 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 12 раз.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из сплава К6Н38Ф и композиционное покрытие из 12 чередующихся слоев W толщиной 3,0 мкм и смеси W_2C с W_3C толщиной 15,1 мкм при соотношении их толщин 1:5 и общей толщиной композиционного покрытия 217 мкм. Средняя микротвердость покрытия - 2150 кГ/мм².

15 Пример 19.

Образец из инструментальной стали X12Ф1 с нанесенным слоем никеля толщиной 7 мкм электрохимическим способом выдерживается в реакционной

камере при температуре 540°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,053 в течение 3 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,053 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,62 в течение 27 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 635°C и давлении реакционной смеси 28 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 5 раз.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из инструментальной стали X12Ф1 и композиционное покрытие из 5 чередующихся слоев W и W_3C толщиной 5 и 12 мкм соответственно при соотношении их толщин 1:264 и общей толщиной композиционного покрытия 85 мкм. Средняя микротвердость покрытия - 2250 кГ/мм².

30 Пример 20.

Образец из углеродистой стали 45 с нанесенным на него электрохимическим способом слоем никеля толщиной 6 мкм выдерживается в реакционной камере при температуре 540°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,047 в течение 9 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,047 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,55 в течение 150 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 630°C и давлении реакционной смеси 5,2 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 7 раз.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали 45 с промежуточным слоем никеля толщиной 6 мкм и композиционное покрытие из 7 чередующихся слоев W и смеси W_3C с $W_{12}C$ толщиной 4 и 44 мкм соответственно при соотношении их толщин 1:11 и общей толщиной композиционного покрытия 396 мкм. Средняя микротвердость покрытия - 2900 кг/мм².

15

Пример 21.

Образец из инструментальной стали Р6М5 с нанесенным на него магнетронным распылением слоем никеля толщиной 3 мкм выдерживается в реакционной камере при температуре 520°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,050 в течение 8 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,043 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,35 в течение 11 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 650°C и давлении реакционной смеси 8,8 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 11 раз.

В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали Р6М5 с промежуточным слоем никеля толщиной 8 мкм и композиционное покрытие из 11 чередующихся слоев W и $W_{12}C$ толщиной 5 и 5 мкм соответственно, при соотношении их толщин 1:1 и общей толщиной композиционного покрытия 110 мкм. Средняя микротвердость покрытия - 2550 кг/мм².

Пример 22.

- Образец из титанового сплава ВТ 1 с нанесенным на него магнетронным методом слоем никеля толщиной 1 мкм выдерживается в реакционной камере при температуре 600°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и
- 5 водорода (H_2) при их соотношении 0,045 в течение 4 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,045 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,65 в течение 60 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 600°C и давлении реакционной смеси 42 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 15 раз.
- 10 В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из сплава ВТ 1 и композиционное покрытие из 15 чередующихся слоев W и смеси W_2C с $W_{12}C$ толщиной 5,2 и 20 мкм соответственно, при соотношении их толщин 1:3,8 и общей толщиной композиционного покрытия 378 мкм. Средняя микротвердость покрытия - 2220 кг/мм².

15

Пример 23.

- Образец из сплава ВТ 1 с нанесенным на него магнетронным методом слоем никеля толщиной 1 мкм выдерживается в реакционной камере при температуре 510°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и
- 20 водорода (H_2) при их соотношении 0,045 в течение 1 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,045 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,35 в течение 50 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 520°C и давлении реакционной смеси 42 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 12 раз. Химический анализ покрытия показал содержание фтора $3,0 \cdot 10^{-1}$ вес. %
- 25 В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из нитридокремниевой керамики и композиционное покрытие из 12 чередующихся слоев W и смеси W с $W_{12}C$ толщиной 0,7 и 16 мкм соответственно, при соотношении их толщин 1:22,8 и общей толщиной композиционного покрытия 204 мкм. Средняя микротвердость покрытия -
- 30 2220 кг/мм².

Пример 24.

- Образец из титанового сплава ВТ 1 с нанесенным на него слоем никеля толщиной 2 мкм магнетронным распылением выдерживается в реакционной камере при температуре 600°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,09 в течение 3 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,09 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,7 в течение 40 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 720°C и давлении реакционной смеси 5,2 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 7 раз.
- 10 В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из сплава ВТ 1 с промежуточным слоем никеля толщиной 2 мкм и композиционное покрытие из 7 чередующихся слоев W и смеси W с W_2C толщиной 4,2 и 21,5 мкм соответственно при соотношении их толщин 1:5,1 и общей толщиной композиционного покрытия 179,9 мкм. Средняя
- 15 микротвердость покрытия - 1830 кГ/мм².

Пример 25.

- Образец из инструментальной стали 3Х3М3Ф с нанесенным на него слоем никеля толщиной 6 мкм электрохимическим методом выдерживается в реакционной камере при температуре 500°C: а) в среде гексафторида вольфрама (WF_6) и водорода (H_2) при их соотношении 0,055 в течение 5 мин и б) в среде WF_6 , H_2 и C_3H_8 при соотношении WF_6 к H_2 равном 0,055 и соотношении C_3H_8 к H_2 равном 0,65 в течение 120 мин при предварительной термоактивации C_3H_8 при 560°C и давлении реакционной
- 20 смеси 8,8 кПа. Операции "а" и "б" повторяются последовательно 4 раза.
- В результате получаем конструкционный материал, имеющий основу из стали 3Х3М3Ф и композиционное покрытие из 4 чередующихся слоев W и смеси W с W_3C толщиной 3,8 и 44,1 мкм соответственно, при соотношении их толщин 1:11,6 и общей толщиной композиционного покрытия 191,6 мкм.
- 25 Средняя микротвердость покрытия - 1320 кГ/мм².
- 30

Промышленная применимость

Изобретение может использоваться при упрочении стального, твердосплавного и алмазного инструмента, который применяется для обработки материалов резанием или давлением. Последнее является наиболее перспективной областью применения предлагаемой технологии в связи с отсутствием конкурирующих технологий покрытий при изготовлении прессового инструмента сложной геометрии при производстве проволоки, труб, профильной продукции из алюминия, меди, стали и других металлов и сплавов. Указанные карбидовольфрамовые покрытия можно наносить на инструменты и формы, предназначенные для формования изделий из пластмасс, силикатных масс и других абразивных смесей.

Другой сферой применения является нанесение эрозионностойких покрытий на лопадки турбин, на насадки установок для гидроабразивной резки, обработки поверхностей, размывки породы и т.д.

Изобретение перспективно для машиностроительной отрасли при изготовлении автомобилей, тракторов, дорожных машин и др. агрегатов, где необходима повышенная износостойкость трущихся деталей. Высокий экономический эффект можно ожидать от нанесения указанных покрытий на прессовый инструмент (штампы, матрицы и т.д.) для изготовления машиностроительных изделий.

Обширный класс нефтегазового оборудования (наземные, погружные насосы, фонтанная арматура и др.) может быть существенно улучшен при помощи износо- и коррозионностойких покрытий, полученных в соответствии с настоящим изобретением.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Материал для покрытий, устойчивых к износу, эрозии и коррозии представляющий собой карбид вольфрама, легированный фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес %.

5

2. Материал по п. 1, представляющий собой монокристалл вольфрама WC, легированный фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес %.

3. Материал по п. 1, представляющий собой полукристалл вольфрама W_2C , легированный фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес %.

10

4. Материал по п. 1, представляющий собой субкарбид вольфрама W_3C , легированный фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес %.

5. Материал по п. 1, представляющий собой субкарбид вольфрама $W_{12}C$, легированный фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес %.

15

6. Материал по п.1-5, отличающийся тем, что он дополнительно содержит фторуглеродные композиции с содержанием углерода до 15 вес % и фтора до 0,5 вес %.

20

7. Материал для покрытий, устойчивых к износу, эрозии и коррозии, представляющий собой смесь по меньшей мере двух карбидов вольфрама, легированных фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес. % и, возможно, фторуглеродными композициями с содержанием углерода до 15 вес. % и фтора до 0,5 вес. %.

25

8. Покрытие, отличающееся тем, что оно включает:

- внутренний слой, наносимый на подложку, выполненный из вольфрама

30 и

- внешний слой, наносимый на указанный внутренний слой и содержащий карбид вольфрама в соответствии с пп.1 -6.

9. Покрытие по п. 6, отличающееся тем, что внешний слой дополнительно
5 содержит смесь карбидов вольфрама в соответствии с п. 7

10. Покрытие по пп. 8 или 9, отличающееся тем, что внешний слой дополнительно содержит вольфрам.

10 11. Покрытие по п. 8 или 9, отличающееся тем, что внешний слой дополнительно содержит углерод.

12. Покрытие по любому из пунктов 8-11, отличающееся тем, что внутренний
слой имеет толщину 0,5-300 мкм, наружный слой имеет толщину 0,5 -300
15 мкм, при соотношении толщины внутреннего и наружного слоев от 1:1 до 1:600.

13. Способ получения карбидов вольфрама путем химического газофазного
осаждения на нагретой подложке с использованием смеси газов,
20 включающий гексафторид вольфрама, водород, углеродсодержащий газ, и,
не обязательно, инертный газ, отличающийся тем, что углеродсодержащий
газ предварительно активируют путем нагрева до температуры 500-850 °С.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что в качестве углеродсодержащего
25 газа используют пропан.

15. Способ по пп. 13 - 14, отличающийся тем, что процесс ведут при
давлении 2 - 150 кПА, температуре подложки 400-900 °С, соотношении
углеродсодержащего газа к водороду 0,2-1,7, соотношении гексафторида
30 вольфрама к водороду 0,02-0,12.

16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 1,0-1,5, гексафторида вольфрама к водороду 0,08 - 0,10, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 750 - 850 °C, при этом получают монокарбид вольфрама WC.

5

17. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,75-0,90, гексафторида вольфрама к водороду 0,06 - 0,08, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 600 - 750 °C, при этом получают полукарбид вольфрама W₂C.

10

18. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,60-0,65, гексафторида вольфрама к водороду 0,05 - 0,055, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 560 - 720 °C, при этом получают субкарбид вольфрама W₃C.

15

19. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,35-0,45, гексафторида вольфрама к водороду 0,040 - 0,045, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 500 - 700 °C, при этом получают субкарбид вольфрама W₁₂C.

20

20. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,90-1,00, гексафторида вольфрама к водороду 0,07 - 0,09, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 670 - 790 °C, при этом получают смесь карбидов WC и W₂C.

25

21. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,70-0,75, гексафторида вольфрама к водороду 0,055 - 0,060, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 580 - 730 °C, при этом получают смесь карбидов W₂C и

30 W₃C.

22. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,60-0,65, гексафторида вольфрама к водороду 0,045 - 0,060, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 570 - 700 °С, при этом получают смесь карбидов W_2C и $W_{12}C$.

23. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,45-0,60, гексафторида вольфрама к водороду 0,045 - 0,050, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 550 - 680 °С, при этом получают смесь карбидов W_3C и $W_{12}C$.

24. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,65-0,70, гексафторида вольфрама к водороду 0,045 - 0,060, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 570 - 710 °С, при этом получают смесь карбидов W_2C , W_3C и $W_{12}C$.

25. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,70-0,90, гексафторида вольфрама к водороду 0,08 - 0,09, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 600 - 720 °С, при этом получают смесь карбида WC и вольфрама.

26. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,70-0,90, гексафторида вольфрама к водороду 0,08 - 0,09, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 600 - 720 °С, при этом получают смесь карбида W_2C и вольфрама.

27. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,60-0,65, гексафторида вольфрама к

водороду 0,055 - 0,070, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 560 - 700 °С, при этом получают смесь карбида W_3C и вольфрама.

- 5 28. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,20-0,35, гексафторида вольфрама к водороду 0,045 - 0,070, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 500 - 680 °С, при этом получают смесь карбида $W_{12}C$ и вольфрама.

10

29. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,35-0,60, гексафторида вольфрама к водороду 0,05 - 0,07, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 500 - 680 °С, при этом получают смесь карбидов W_3C , $W_{12}C$ и

15 вольфрама.

30. Способ по п. 15, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 1,50-1,70, гексафторида вольфрама к водороду 0,10 - 0,12, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до
- 20 температуры 750 - 850 °С, при этом получают смесь карбида WC и углерода.

31. Способ нанесения на подложки, преимущественно на конструкционные материалы и изделия из них, покрытия, включающего в себя внутренний слой вольфрама и внешний слой, содержащий субкарбид вольфрама $W_{12}C$,
- 25 отличающийся тем, что он включает в себя следующие стадии:

- а) помещение подложки в реактор химического газофазного осаждения,
- б) вакуумирование реактора ,
- в) нагрев указанной подложки,
- 30 г) подачу в реактор гексафторида вольфрама и водорода,

- д) выдерживание подложки в указанной газовой среде в течение времени, необходимого для образования на подложке слоя вольфрама,
- е) подачу в реактор дополнительно к указанным гексафториду вольфрама и водороду углеродсодержащего газа, причем углеродсодержащий газ
- 5 предварительно термически активируют,
- ж) выдерживание подложки в газовой среде, образованной на стадии е) в течение времени, необходимого для образования на подложке внешнего слоя, содержащего карбиды вольфрама или их смеси между собой, с вольфрамом или свободным углеродом.

10

32. Способ по п. 31, отличающийся тем, что процесс ведут при давлении в реакторе 2-150 кПА, температуре подложки 400-900 °С, соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,2-1,7, соотношении гексафторида вольфрама к водороду 0,02-0,12.

15

33. Способ по п. 31, отличающийся тем, что перед нанесением покрытия на материалы или изделия, подлежащие обработке, подлежащие обработке, включающей железо, углеродистые стали, нержавеющие стали, чугуны, титановые сплавы, титаносодержащие твердые сплавы, на них наносят покрытие из

20 материалов, химически стойких во фтористом водороде, в частности, никеля, кобальта, меди, серебра, золота, платины, иридия, тантала, молибдена, их сплавов, соединений и смесей путем электрохимического или химического осаждения из водных растворов, электролиза расплавов, физического и химического газофазного осаждения.

25

34. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 1,00-1,50, гексафторида вольфрама к водороду 0,08-0,10, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 750-850 °С, при этом получают внешний слой, содержащий

30 многокарбид вольфрама WC.

35. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,75-0,90, гексафторида вольфрама к водороду 0,06-0,08, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 600-750°C, при этом получают внешний слой, содержащий
5 полукарбид вольфрама W_2C .

36. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,60-0,65, гексафторида вольфрама к водороду 0,050-0,055, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до
10 температуры 560-720°C, при этом получают внешний слой, содержащий субкарбид вольфрама W_3C .

37. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,35-0,40, гексафторида вольфрама к
15 водороду 0,040-0,045, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 500-700°C, при этом получают внешний слой, содержащий субкарбид вольфрама $W_{12}C$.

38. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении
20 углеродсодержащего газа к водороду 0,90-1,00, гексафторида вольфрама к водороду 0,07-0,09, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 670-790°C, при этом получают внешний слой, содержащий смесь карбидов WC с W_2C .

25 39. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,70-0,75, гексафторида вольфрама к водороду 0,055-0,060, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 580-730°C, при этом получают внешний слой, содержащий смесь карбидов W_2C с W_3C .

40. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,65-0,70, гексафторида вольфрама к водороду 0,045-0,060, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 570-710°C, при этом получают внешний слой, содержащий
5 смесь карбидов W_2C , W_3C и $W_{12}C$.

41. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,60-0,65, гексафторида вольфрама к водороду 0,045-0,060, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до
10 температуры 570-700°C, при этом получают внешний слой, содержащий смесь карбидов W_2C и $W_{12}C$.

42. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,40-0,60, гексафторида вольфрама к
15 водороду 0,045-0,050, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 550-680°C, при этом получают внешний слой, содержащий смесь карбидов W_3C и $W_{12}C$.

43. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении
20 углеродсодержащего газа к водороду 0,70-0,90, гексафторида вольфрама к водороду 0,08-0,09, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 600-720°C, при этом получают внешний слой, содержащий смесь карбида W_2C с вольфрамом.

25 44. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,60-0,65, гексафторида вольфрама к водороду 0,055-0,070, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 560-700°C, при этом получают внешний слой, содержащий смесь карбида W_3C с вольфрамом.

30

45. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,35-0,60, гексафторида вольфрама к водороду 0,050-0,070, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до температуры 500-690°C, при этом получают внешний слой, содержащий
5 смесь карбидов W_3C и $W_{12}C$ с вольфрамом.

46. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,20-0,35, гексафторида вольфрама к водороду 0,045-0,070, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до
10 температуры 500-680°C, при этом получают внешний слой, содержащий смесь карбида $W_{12}C$ с вольфрамом.

47. Способ по п. 32, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении углеродсодержащего газа к водороду 0,70-0,90, гексафторида вольфрама к водороду 0,08-0,09, углеродсодержащий газ предварительно нагревают до
15 температуры 600-720°C, при этом получают внешний слой, содержащий смесь карбида WC с вольфрамом.

48. Способ по любому из пунктов 31-47, отличающийся тем, что покрытия
20 наносят на узлы трения.

49. Способ по любому из пунктов 31-47, отличающийся тем, что покрытия наносят на формирующий инструмент для обработки материалов давлением.

25 50. Способ по любому из пунктов 31-47, отличающийся тем, что покрытия наносят на узлы машин и механизмов, работающих со сжатыми газами и жидкостями или иных пневмогидравлических систем.

51. Материал, включающий:

30 - подложку из конструкционного материала;

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ (ПРАВИЛО 26)

- нанесенное на указанную подложку покрытие, причем покрытие включает внутренний слой, выполненный из вольфрама, и внешний слой, содержащий карбид вольфрама, легированный фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес. % и, возможно, фторуглеродными композициями с содержанием углерода до 15 вес. % и фтора до 0,5 вес. %.

52. Материал по п. 51, у которого карбид вольфрама представляет собой монокарбид WC.

- 10 53. Материал по п. 51, у которого карбид вольфрама представляет собой полукарбид W_2C .

54. Материал по п. 51, у которого карбид вольфрама представляет собой субкарбид W_3C .

15

55. Материал по п. 51, у которого карбид вольфрама представляет собой ~~монокарбид W_2C~~

56. Материал, включающий:

- 20 - подложку из конструкционного материала,
- нанесенное на указанную подложку покрытие, причем покрытие включает внутренний слой из вольфрама и внешний слой, содержащий смесь по меньшей мере двух карбидов вольфрама, легированных фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес. % и, возможно, фторуглеродными композициями с
25 содержанием углерода до 15 вес. % и фтора до 0,5 вес. %.

57. Материал по п. 56, отличающийся тем, что внешний слой содержит смесь карбидов вольфрама WC и $W_{12}C$.

- 30 58. Материал по п. 56, отличающийся тем, что внешний слой содержит смесь карбидов вольфрама W_3C и W_2C .

59. Материал по п. 56, отличающийся тем, что внешний слой содержит смесь карбидов вольфрама W_3C и $W_{12}C$.

60. Материал по п. 56, отличающийся тем, что внешний слой содержит смесь карбидов вольфрама W_2C и $W_{12}C$.

61. Материал по п. 56, отличающийся тем, что внешний слой содержит смесь карбидов вольфрама W_2C , W_3C и $W_{12}C$.

62. Материал по пп. 52-61, отличающийся тем, что внешний слой дополнительно содержит вольфрам.

63. Материал по пп. 52-61, отличающийся тем, что внешний слой дополнительно содержит углерод.

15

64. Материал по пп. 52-63, отличающийся тем, что внутренний слой имеет толщину 0,5-300 мкм при соотношении толщины внутреннего и внешнего слоев от 1:1 до 1:600.

65. Материал по пп. 52-64, отличающийся тем, что внешний слой подложки содержит сплавы с содержанием никеля выше 25 ат. %, например, инвар, нихром, монэль.

66. Материал, полученный способом по любому из пп. 31-47.

25

67. Многослойное покрытие, выполненное из чередующихся слоев вольфрама и слоев, содержащих карбид вольфрама в соответствии с пп. 1 - 6,.

68. Многослойное покрытие, выполненное из чередующихся слоев вольфрама и слоев, содержащий смесь карбидов вольфрама в соответствии с п.7.

- 5 69. Многослойное покрытие по пп.67-68, отличающееся тем, что отдельные его слои имеют толщину от 2 до 10 мкм при соотношении толщины чередующихся слоев от 1:1 до 1:5.

70. Способ нанесения на подложки, преимущественно на конструкционные материалы и изделия из них, многослойного покрытия в виде чередующихся слоев вольфрама и слоев, содержащих карбид вольфрама, или их смеси между собой, с вольфрамом или свободным углеродом, включающий в себя следующие стадии:

- а) помещение подложки в реактор химического газофазного осаждения,
15 б) вакуумирование реактора ,
в) нагрев указанной подложки,

~~г) подачу в реактор гексафторида вольфрама и водорода~~

- д) выдерживание подложки в указанной газовой среде в течение времени, необходимого для образования на подложке слоя вольфрама,
20 е) подачу в реактор дополнительно к указанным гексафториду вольфрама и водороду углеродсодержащего газа, причем углеродсодержащий газ предварительно термически активируют,
ж) выдерживание подложки в газовой среде, образованной на стадии е) в течение времени, необходимого для образования на подложке слоя, содержащего карбид вольфрама или смеси карбидов вольфрама между собой, с вольфрамом и углеродом, причем стадии г-ж) повторяют
25 многократно для образования чередующихся слоев вольфрама и слоев, содержащих карбиды вольфрама.

- 30 71. Способ по п. 70, отличающийся тем, что процесс ведут при давлении в реакторе 2-150 кПа, температуре подложки 400-900 °С, соотношении

углеродсодержащего газа к водороду 0,2-1,7, соотношении гексафторида вольфрама к водороду 0,02-0,12.

72. Способ по п. 70, отличающийся тем, что перед нанесением покрытия на материалы или изделия из материалов, выбранных из группы, включающей железо, углеродистые стали, нержавеющие стали, чугуны, титановые сплавы, титаносодержащие твердые сплавы, на них наносят покрытие из материалов, химически стойких во фтористом водороде, в частности, никеля, кобальта, меди, серебра, золота, платины, иридия, тантала, молибдена, их сплавов, соединений и смесей путем электрохимического или химического осаждения из водных растворов, электролиза расплавов, физического и химического газофазного осаждения.

73. Способ по любому из пунктов 70-72, отличающийся тем, что покрытие наносят на узлы трения.

74. Способ по любому из пп. 70-72, отличающийся тем, что покрытие наносят на формующий инструмент для обработки металлов давлением.

75. Способ по любому из пп. 70-72, отличающийся тем, что покрытие наносят на узлы машин и механизмов, работающих со сжатыми газами и жидкостями или иных пневмогидравлических систем.

76. Конструкционный материал, включающий подложку и многослойное покрытие, выполненное из чередующихся слоев вольфрама и слоев, содержащих карбид вольфрама, легированный фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес. % и, возможно, фторуглеродными композициями с содержанием углерода до 15 вес. % и фтора до 0,5 вес. %.

77. Материал по п. 76, у которого карбид вольфрама представляет собой монокарбид вольфрама WC.

78. Материал по п. 76, у которого карбид вольфрама представляет собой полукарбид вольфрама W_2C .
79. Материал по п. 76, у которого карбид вольфрама представляет собой
5 субкарбид вольфрама W_3C .
80. Материал по п. 76, у которого карбид вольфрама представляет собой субкарбид вольфрама $W_{12}C$.
- 10 81. Конструкционный материал, включающий подложку и многослойное покрытие, выполненное из чередующихся слоев вольфрама и слоев, содержащих смесь по меньшей мере двух карбидов вольфрама, легированных фтором в количестве от 0,0005 до 0,5 вес. % и, возможно, фторуглеродными композициями с содержанием углерода до 15 вес. % и
15 фтора до 0,5 вес %.
- ~~82. Материал по п. 81, у которого карбидные слои содержат смесь~~
карбидов вольфрама WC и W_2C .
- 20 83. Материал по п. 81, у которого карбидные слои содержат смесь карбидов вольфрама W_2C и W_3C .
84. Материал по п. 81, у которого карбидные слои содержат смесь карбидов вольфрама W_3C и $W_{12}C$.
25
85. Материал по п. 81, у которого карбидные слои содержат смесь карбидов вольфрама W_2C и $W_{12}C$.
86. Материал по п. 81, у которого карбидные слои содержат смесь
30 карбидов вольфрама W_2C , W_3C и $W_{12}C$.

87. Материал по любому из пунктов 76-86, отличающийся тем, что карбидные слои дополнительно содержат вольфрам.

5 88. Материал по любому из пунктов 76-86, отличающийся тем, что карбидные слои дополнительно содержат углерод.

89. Материал по любому из пунктов 76-88, отличающийся тем, что отдельные его слои имеют толщину от 2 до 10 мкм при соотношении толщины чередующихся слоев от 1:1 до 1:5.

10

90. Конструкционный материал, полученный способом по любому из пунктов 70-72.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 99/00037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C23C 16/32, C23C 16/452, B23B 15/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C 16/30, 16/32, 16/44, 16/452, 30/00, B32B 15/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4980201 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) 25 December 1990 (25.12.90), Abstract	1-19, 30-37
A	US 5006371 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 9 April 1991 (09.04.91), Abstract	1-50, 56-76
A	US 4874642 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 17 October 1989 (17.10.89), Abstract	1-90
A	JP 61157681 A (OYO KAGKU KENKYUSHO KK et al) 17 July 1986 (17.07.86), Abstract Mirovoi patentny ukazatel [on-lain], London, Velikobritanya : Dervent Publication, Ltd. [neideno 1999-21-09], Naideno v : Questel-Orbit, Paris, France, DW8635, nomer Dostupa N° 86-228507	1-51
A	JP 6108375 A (OYO KAGAKU KENKYUSHO ZH et al) 28 April 1996 (28.04.96), Abstract Mirovoi patentny ukazatel [on-lain], London, Velikobritanya : Dervent Publication, Ltd. [neideno 1999-21-09], Naideno v : Questel-Orbit, Paris, France, DW8623, nomer Dostupa N° 148318	8-66
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 September 1999 (23.09.99)		Date of mailing of the international search report 7 October 1999 (07.10.99)
Name and mailing address of the ISA/ RU		Authorized officer Telephone No.

International application No.
PCT/ RU 99/00037

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 3907693 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 5 July 1990 (05.07.90), Abstract Mirovoi patentny ukazatel [on-lain], London, Velikobritanya : Derwent Publication, Ltd. [neideno 1999-21-09], Naideno v : Questel-Orbit, Paris, France, DW8939, nomer Dostupa № 89-279312	1-55
A	JP 55024803 A (MITSUBISHI METAL CORP) 22 September 1980 (22.09.80), Abstract Mirovoi patentny ukazatel [on-lain], London, Velikobritanya : Derwent Publication, Ltd. [neideno 1999-21-09], Naideno v : Questel-Orbit, Paris, France, DW8014, nomer Dostupa № 80-244226	8-90
A	RU 2106429 C1 (RYZHENKOV VYACHESLAW ALEXEEVICH et al) 10 March 1998 (10.03.98), Abstact	8-55

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 99/00037

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C23C 16/32, C23C 16/452, B23B 15/00

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

B. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

C23C 16/30, 16/32, 16/44, 16/452, 30/00, B23B 15/00

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 4980201 A (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) Dec. 25, 1990 , реферат	1-19, 30-37
A	US 5006371 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) Apr. 9, 1991, реферат	1-50, 56-76
A	US 4874642 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) Oct. 17, 1989, реферат	1-90
A	JP 61157681 A (OYO KAGAKU KENKYUSHO KK et al) 17.07.1986, реферат, Мировой патентный указатель[он-лайн], Лондон, Великобритания: Derwent Publication, Ltd. [найдено 1999-21-09], Найдено в: Questel-Orbit, Париж, Франция, DW8635, номер доступа № 86-228507	1-51
A	JP 61084375 A (OYO KAGAKU KENKYUSHO ZH et al) 28.04.1996, реферат, Мировой патентный указатель[он-лайн], Лондон, Великобритания: Derwent Publication, Ltd. [найдено 1999-21-09], Найдено в: Questel-Orbit, Париж, Франция, DW8623, номер доступа № 86-148318	8-66

☒ последующие документы указаны в продолжении графы C. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

- A документ, определяющий общий уровень техники
- E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее
- O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
- P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.

- T более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
- X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень
- Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории
- & документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска 23 сентября 1999 (23.09.99)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 07 октября 1999 (07.10.99)

Наименование и адрес Международного поискового органа:
Федеральный институт промышленной собственности

Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

И. Пойменова

Телефон № (095)240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)

Международная заявка №
PCT/RU 99/00037

Международная заявка №
PCT/RU 99/00037

Категория	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	DE 3907693 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 05.07.1990, реферат, Мировой патентный указатель[он-лайн], Лондон, Великобритания: Derwent Publication, Ltd. [найдено 1999-21-09], Найдено в: Questel-Orbit, Париж, Франция, DW8939, номер доступа № 89-279312	1-55
A	JP 55024803 A (MITSUBISHI METAL CORP) 22.09.1980, реферат, Мировой патентный указатель[он-лайн], Лондон, Великобритания: Derwent Publication, Ltd. [найдено 1999-21-09], Найдено в: Questel-Orbit, Париж, Франция, DW8014, номер доступа № 80-244226	8-90
A	RU 2106429 C1 (РЫЖЕНКОВ ВЯЧЕСЛАВ АЛЕКСЕЕВИЧ и др.) 10.03.98 реферат	8-55